

## 3종류의 탄화로에서 얻어진 죽초액의 특성\*<sup>1</sup>

구창섭\*<sup>2</sup> · 문성필\*<sup>3†</sup> · 박상범\*<sup>4</sup> · 권수덕\*<sup>4</sup>

### Characteristics of Bamboo Vinegars Obtained from Three Types of Carbonization Kiln\*<sup>1</sup>

Chang-Sub Ku\*<sup>2</sup> · Sung-Phil Mun\*<sup>3</sup> · Sang-Bum Park\*<sup>4</sup> · Su-Duk Kwon\*<sup>4</sup>

#### 요 약

3종류의 국내산 대나무의 생재 및 기건재를 3종류의 탄화로에서 탄화시키고 얻어진 죽초액에 대하여 그 특성을 검토하였다. 기계식 전용탄화로의 경우, 대부분 1단 회수 죽초액의 비중, 유기산 및 용해 타르 함량이 높았으나 2단 이상에서 감소하여 3단 이후에 일정해지는 경향을 나타내었으며 전체적으로는 기건재가 생재에 비해 이들 물성이 높게 나타났다. pH의 경우 맹종죽 기건재를 제외하고 생재가 기건재보다 높게 나타났다. 3성분합계는 비중, 유기산, 용해타르 함량과 유사한 경향을 나타내었다. 개량탄화로의 경우, 수종에 따라 전체 물성이 다양하게 나타났다. 간이탄화로에서 탄화시켜 연통온도 80℃로 얻어진 기건 죽초액의 경우 그 이상의 온도에서 얻어진 죽초액보다 비중, 용해타르 함량 및 3성분 합계가 높게 나타났다. 간이, 개량 및 기계식 전용탄화로에서 얻어진 죽초액의 비중은 온도, 수분함유 상태에 상관없이 유기산과 용해타르 함량의 합계와 0.90 정도의 높은 상관관계를 나타내어 앞으로 죽초액 품질 결정에 중요한 지표로 사용될 가능성이 시사되었다. 죽초액의 구성 유기성분의 경우 초산이 주성분이었으며, 리그닌의 열분해에 의하여 생성되는 guaiacyl 및 syringyl골격의 페놀류가 다량 검출되었다.

\*<sup>1</sup> 접수 2002년 3월 26일, 채택 2002년 5월 28일

본 논문은 한국목재공학회, 2000년 춘계학술발표회에 발표한 것임.

\*<sup>2</sup> 전북대학교 유기신물질공학과, Dept. of Advanced Organic Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

\*<sup>3</sup> 전북대학교 농업과학 기술연구소(농과대학 산림과학부), The Institute of Agricultural Science & Technology Center (Division of Forest Science, College of Agriculture), Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea

\*<sup>4</sup> 임업연구원 남부임업시험장, Nambu Forest Experiment Station, Korea Forest Research Institute, Jinju 660-300, Korea

† 주저자(corresponding author) : 문성필(e-mail: msp@moak.chonbuk.ac.kr)

## ABSTRACT

Three different species of green and air-dried Korean bamboos were carbonized by using three different types of kilns designated as special (800~1000°C), improved (600~700°C) and simple kiln (400~500°C), and the bamboo vinegars obtained from the carbonization processes were characterized. In the case of the special kiln, most of the bamboo vinegars obtained at the first recovery stage showed high values of specific gravity and also in content of organic acid and water-soluble tar. The bamboo vinegars obtained from the improved kiln showed various physical properties depending on their species. In the case of simple kiln, the bamboo vinegars obtained from air-dried bamboos and at temperatures below 80°C, showed a higher specific gravity and more water-soluble tar as well as total organic components than those obtained at 80~150°C. A good linear relationship (correlation coefficient of ca. 0.90) was obtained between the specific gravities and the sum of organic acids and water-soluble tars. Therefore, this correlation coefficient might be a good index to determine the quality of bamboo vinegars. The major chemical constituents of the bamboo vinegars were acetic acid and considerable amounts of phenols: guaiacol, ethyl guaiacol, syringol, and methyl syringol.

**Keywords:** bamboo vinegar, special kiln, improved kiln, simple kiln, correlation coefficient

## 1. 서 론

대나무를 탄화시킬 때 나오는 연기로부터 채취되는 죽초액은 훈취가 강한 산성의 액체로, 초산을 주성분으로 하며 2백 수십 종류의 다양한 성분을 함유하고 있다(Hisasi, 1993; Yasuhara, 1987). 이들은 토양개량제, 매염제원료, 산업폐기물용 탈취제, 농약첨가제, 식물생장촉진제 등으로 널리 이용되고 있으며, 나아가 의약품료로써 위장약 및 피부약 제조 또는 식품첨가제로써 폭넓은 분야에서 주목을 받아오고 있다.

한편 국내 남부지방에는 기후조건상 대나무의 생육이 좋고 매년 다량의 죽제품이 생산된다. 그러나 산업화에 따른 각종 플라스틱 대체품의 등장, 값싼 중국산 죽제품의 대량유입 등으로 국산 대나무의 용도가 점점 줄어들고 있는 실정이다(권 등, 1998). 이로 인하여 죽림 경영에 대한 의욕을 상실하기에 이르렀으며, 방치된 죽림은 덩굴 숲처럼 변하는 것은 물론 지하경이 인근 조림지로 침범하여 수목의 생육을 억제하는 등 대나무의 자연 방치는 임업적 측면에서도 많은 문제점을 야기하고 있다(박 등, 1998).

임업연구원 남부임업시험장에서는 1996년부터 5개년 계획으로 죽제품과 같은 기존의 대나무 이용에 대한 개념을 탈피하여 연중 대나무를 소비할 수 있는 대나무숯 연구에 착수하였다. 박 등(1998)은 이에 관련하여 폐 드럼통을 이용한 간이탄화로와 고품질의 숯을 제조할 수 있는 개량탄화로 및 기계식 전용탄화로를 제작하는 한편 이들 탄화로에 대한 제탄스케줄을 확립하였으며 이로부터 고품질의 대나무 숯을 제조하였다. 이들 탄화로로부터 대나무 숯을 제조하는 과정에서 발생하는 죽초액 또한 대나무 숯 못지 않게 대나무의 이용에 있어 상기에 설명한 바와 같이 중요한 역할을 할 것으로 사료되며 앞으로 이에 대한 부가가치가 높아질 것으로 기대된다.

본 연구는 임업연구원 남부임업시험장의 간이, 개량 및 기계식 전용탄화로에서 맹종죽, 솥대, 왕대의 기건 및 생재를 탄화시켜 얻어지는 죽초액에 대해 수종과 탄화로 형태에 따른 죽초액의 물성과 특성을 구명하는 한편, 죽초액 구성성분을 추정 및 확인하여 국산 대나무의 신용도 개발에 도움이 되고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

경남 진주시 소재 임업연구원 남부임업시험장에서 3년생 맹종죽(*Phyllostachys pubescens* Mazel. et Z), 숭대(*Phyllostachys nigra* var. *henosis*), 왕대(*Phyllostachys bambusoides* S. et Z)의 기건재와 생재를 간이, 개량 및 기계식 전용탄화로에서 탄화하고 죽초 회수장치에 의하여 회수된 죽초액을 공시재료로 사용하였다. 간이 및 개량탄화로에서는 기건재 및 생재에 대하여 각각 80°C 이하, 80~150°C 및 150°C 이상에서 얻어지는 죽초액을 사용하였다. 기계식 전용탄화로의 경우 한 수종에 대하여 기건재 및 생재, 그리고 4단의 회수장치가 조합되어 모두 8종류의 죽초액이 얻어지므로 이들을 모두 공시재료로 사용하였다.

### 2.2. 죽초액의 물성

#### 2.2.1. pH, 비중

죽초액 pH는 pH meter(SUNTEX, SP-701, Taiwan)로 측정하였다. 비중은 15±0.1°C의 저온 항온 순환수조(JEIO TECH, RBC-30, Korea)에서 비중계를 이용하여 측정하였다.

#### 2.2.2. 유기산 함량

100 mL 용량의 정용 플라스크에 죽초액 원액 5 mL를 넣고 증류이온교환수로 채웠다. 여기서 20 mL를 취하여 100 mL 비이커에 넣었다. 그리고 50 mL 증류이온교환수와 지시약으로 페놀프탈레인 용액을 넣고 0.1 N NaOH용액으로 중화 적정하였다. 총 유기산 함량은 pH가 8.15일 때를 기준으로 하여 계산하였으며, 표준물질은 초산으로 하였다.

#### 2.2.3. 용해타르 함량, 작열잔사

600±1°C의 전기로에 증발접시를 충분히 건조시킨

후 여기에 죽초액 약 20 g을 넣었다. 아스베스트가 설치된 가스 버너 상에서 타지 않도록 하여 증발접시상의 액을 남김없이 건조시킨 잔사를 용해타르로 하였다. 용해타르를 정량한 후 전기로에 600±1°C 1시간 가열하여 용해타르가 완전히 회화된 것을 작열잔사로 하였다.

### 2.3. 카르보닐, 페놀, 중성 및 염기성분의 분리

죽초액 20 mL를 100 mL 용량의 분액여두에 넣고 에테르로 추출하였다. 이후 에테르층에 5% NaHCO<sub>3</sub>을 첨가하여 수층으로부터 카르보닐부를 분리하였다. 분리한 수층을 30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 중화한 후 에테르로 추출하여 카르보닐부를 얻었다. 카르보닐부를 추출한 후 남은 에테르층에 2 N NaOH를 넣어 페놀부를 수층으로부터 분리하였다. 분리한 수층은 카르보닐부 추출 시와 동일한 방법으로 중화한 후 에테르로 추출하여 페놀부를 얻었다. 이처럼 카르보닐부와 페놀부를 추출하고 남은 에테르 층으로부터 중성부와 염기성부를 얻었다. 모든 에테르층은 감압 농축하여 중량을 측정한 후 이로부터 각각의 분획에 대한 함량을 계산하였다.

### 2.4. GC 및 GC-MS분석

GC분석에는 Shimadzu GC-17A, CBP 20 캐피릴리 칼럼(0.22 mm × 25 m, film thickness 0.25 μm)을 사용하였다. 오븐 온도는 50°C에서 2분간 유지시킨 후 220°C까지 분당 3°C씩 승온하였으며 이후 220°C에서 5분간 유지하였다. 주입구 온도는 200°C, 검출기 온도는 250°C, 헬륨의 유속은 0.72 mL/min으로 하였으며, split ratio는 10으로 하였다.

GC-MS분석에는 Shimadzu QP5050을, 칼럼은 상술한 GC분석과 동일 칼럼을 사용하였다. 오븐 온도는 40°C에서 5분간 유지시킨 후 220°C까지 분당 3°C씩 승온하였으며 이후 220°C에서 5분간 유지하였다. 헬륨의 유속은 1 mL/min으로 하였고, split ratio는 50으로 하였다. 가속전압은 70 eV으로 하였으며, 대

부분의 화합물의 추정 및 동정에는 시판품과의 비교 실험을 하거나 mass library data를 이용하였다.

성을 분석하여 그 결과를 Table 1~3에 나타내었다. 이하 각 죽초액의 물성별 및 탄화방법별로 분류하여 그 결과를 고찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 다양한 탄화법에 의하여 제조된 죽초액의 물성

맹종죽, 솜대 및 왕대로부터 제조된 각 죽초액의 물

#### 3.1.1. 다단 죽초 회수장치 부착 기계식 전용탄화로

기계식 전용탄화로는 800~1000℃의 고온탄을 제조할 수 있으며, 죽초액은 4단계로 나누어 회수할 수 있도록 제조되어 있다. 본 연구에서는 이렇게 4단 회수장치에서 회수된 죽초액에 대하여 분석을 실시하

Table 1. Physicochemical properties of bamboo vinegars obtained from special kiln(800~1000℃)

Species	Sample	S.G	pH	O.A (%)	Tar (%)	Ash (%)	Organic components(%)			Total (%)	
							C=O	Ph	Ne+Ba		
<i>P. pubescens</i>	1 stage	Air dried	1.022	3.11	4.6	1.20	0.04	1.34	0.91	0.31	2.56
		Green	1.016	2.66	3.5	0.95	0.04	0.67	0.89	0.25	1.81
	2 stage	Air dried	1.014	3.37	3.6	0.73	0.01	0.44	0.70	0.35	1.49
		Green	1.012	3.14	2.9	0.66	0.01	0.55	0.58	0.37	1.50
	3 stage	Air dried	1.010	3.34	3.2	0.47	0.01	0.49	0.63	0.29	1.41
		Green	1.010	3.09	2.6	0.46	0.01	0.34	0.41	0.31	1.06
	4 stage	Air dried	1.010	3.34	3.1	0.47	0.03	0.39	0.32	0.27	0.98
		Green	1.010	3.07	2.7	0.46	0.01	0.09	0.4	0.35	0.84
<i>P. nigra var. benosis</i>	1 stage	Air dried	1.022	2.82	5.2	1.28	0.05	0.96	0.81	0.00	1.77
		Green	1.011	3.26	2.7	0.44	0.02	0.48	0.44	0.05	0.97
	2 stage	Air dried	1.014	2.69	4.0	0.47	0.01	0.46	1.02	0.25	1.73
		Green	1.007	3.01	2.0	0.26	0.00	0.28	0.47	0.02	0.77
	3 stage	Air dried	1.013	2.46	3.4	0.72	0.04	0.49	0.57	0.05	1.11
		Green	1.006	3.36	1.8	0.24	0.01	0.28	0.53	0.03	0.84
	4 stage	Air dried	1.002	2.48	4.1	0.37	0.04	0.39	0.42	0.03	0.84
		Green	1.008	2.75	2.2	0.22	0.01	0.37	0.46	0.00	0.83
<i>P. bambusoides</i>	1 stage	Air dried	1.021	2.48	5.5	0.64	0.02	1.13	1.09	0.02	2.24
		Green	1.020	3.29	4.6	0.86	0.01	1.13	1.36	0.10	2.59
	2 stage	Air dried	1.016	2.64	4.2	0.38	0.01	0.77	0.73	0.06	1.56
		Green	1.010	3.23	2.5	0.43	0.00	0.91	0.57	0.02	1.50
	3 stage	Air dried	1.012	2.64	3.4	0.40	0.00	0.54	0.59	0.07	1.20
		Green	1.010	2.92	2.7	0.41	0.01	0.83	0.51	0.06	1.50
	4 stage	Green	1.013	2.58	3.0	0.40	0.01	0.60	0.75	0.08	1.43
		Air dried	1.010	2.71	2.7	0.33	0.00	0.56	0.62	0.06	1.24

S.G: specific gravity, O.A: organic acids, C=O: carbonyl compounds, Ph: phenolic compounds, Ne+Ba: neutral + basic organic compounds.

Table 2. Physicochemical properties of bamboo vinegars obtained from improved kiln(600~700°C)

Species	Sample	SG	pH	O.A (%)	Tar (%)	Ash (%)	Organic components(%)			Total (%)	
							C=O	Ph	Ne+Ba		
<i>P. pubescens</i>	80~150°C	Air dried	1.011	2.68	3.6	0.29	0.01	0.29	0.30	0.03	0.76
		Green	1.020	2.57	5.8	0.59	0.03	0.77	0.63	0.04	1.44
	>150°C	Air dried	1.018	3.45	4.9	0.67	0.02	0.84	0.76	0.06	1.66
		Green	1.020	2.57	5.8	0.64	0.02	0.67	0.73	0.06	1.46
<i>P. nigra var. benosis</i>	80~150°C	Air dried	1.016	2.49	5.3	0.32	0.05	0.72	0.64	0.08	1.44
		Green	1.006	2.73	1.4	0.10	0.01	0.18	0.30	0.00	0.48
	>150°C	Air dried	1.004	4.95	0.2	0.36	0.03	0.32	0.51	0.02	0.85
		Green	1.011	3.19	3.2	0.33	0.02	0.91	0.70	0.05	1.66
<i>P. bambusoides</i>	80~150°C	Air dried	1.016	2.57	4.3	0.33	0.01	0.39	0.80	0.13	1.32
		Green	1.009	2.65	3.1	0.14	0.01	0.62	0.58	0.08	1.28
	>150°C	Air dried	1.018	3.21	5.1	0.51	0.01	0.83	1.12	0.19	2.14
		Green	1.012	3.21	3.6	0.29	0.01	0.73	0.76	0.11	1.60

고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

비중의 경우 각각의 수종에 있어서 1단 회수 시, 기건재가 생재에 비하여 언제나 높은 비중을 나타내었다. 이러한 결과는 기건재의 경우 생재에 비하여 수분함량이 낮고 따라서 이들 시료를 탄화시킬 때 발생하는 수분함량도 적어, 상대적으로 비중이 높은 열분해성분의 함량이 많아지므로 비중이 높은 것으로 사료되었다. 죽초액 회수 단수가 높아짐에 따라 비중은 낮아졌으며 2단 이상의 채취 단수에서는 생재 및 기건재와의 차이가 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이러한 사실은 1단 회수 죽초액 중에 대부분의 고비중 성분들이 존재하기 때문으로 사료되었다.

용해타르와 유기산 함량의 경우에도 상술한 비중의 경향과 같이 1단에서는 높고 이후 서서히 낮아졌으며 일부 예외는 있었지만, 기건재가 생재보다 높았다. 이러한 경향은 전술한 것처럼 기건재의 경우 생재보다 상대적으로 수분함량이 낮기 때문으로 생각되었다. 따라서 비중과 용해타르, 유기산함량은 서로 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었으며 이들 간의 상관관계에 대해 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있는 것처럼 비중은 용해타르와 유기산 함량의 합과 0.90 정도의 높은 상관관계를 나타내었다. 따라서 앞으로 이들 상관 관계를 잘 이용하면 죽초액은 물론 목초액 품

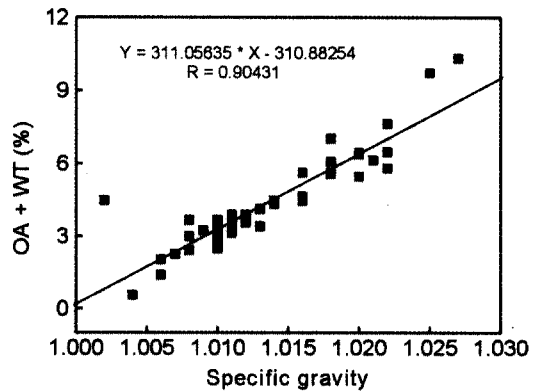


Fig. 1. Relation between organic acid and water-soluble tar and specific gravity. Notes: OA: organic acid, WT: water-soluble tar.

질의 추정도 가능할 것으로 사료되었다.

한편 pH는 기건재의 경우, 맹종죽이 솜대, 왕대보다 높게 나타났으며 회수 단수에 따른 차이는 거의 없었다. 생재에서는 일정한 경향을 찾기가 어려웠으나 맹종죽 기건재를 제외한 나머지 기건재로 제조된 죽초액의 pH는 모두 생재보다 낮게 나타났다.

죽초액 중에 존재하는 다양한 화합물을 카르보닐부, 페놀부 및 증성·염기성부로 나누어 정량하였다.

이들 3성분 합계는 상술한 비중, 유기산, 용해타르 함량과 유사한 경향을 나타내었다. 이러한 이유는 카르보닐부의 주성분이 유기산인 초산이며, 용해타르의 주성분이 대부분 리그닌의 열분해에 의한 페놀류로 이루어져 있기 때문으로 생각되었다(Yatagai, 1986, 1988). 이상의 다단 회수장치가 부착된 기계식 전용 탄화로의 경우, 대부분 3단에서 비중, 유기산 및 용해타르 함량이 일정해지므로, 이들 죽초액의 정제 시 다단 회수장치가 일부 도움이 될 것으로 사료되었다.

### 3.1.2. 개량탄화로

개량탄화로의 경우 600~700°C에서의 고온탄을 제조할 수 있으며, 죽초액 회수는 수냉식 1단 회수장치가 장착되어 있다. 개량탄화로에서 채취한 죽초액의 경우, Table 2에서 나타난 것처럼 수증기의 채취온도와 수분함유상태에 따라 각각의 물성에 있어서 다양한 경향이 나타났다.

맹종죽 생재의 경우 채취온도에 관계없이 전반적인 물성이 유사하였으며 기건재 보다 높은 비중, 유기산, 용해타르함량을 나타내었다. 솜대의 경우에는 기건재를 사용하여 연통온도 80~150°C에서 채취한 죽초액이 다른 죽초액에 비하여 용해타르함량은 유사한 반

면 유기산 함량이 높게 나타났다. 이러한 결과는 Table 4의 GC결과에서도 알 수 있었다. 왕대의 경우 기건재가 생재에 비해 높은 비중을 나타내었으며 80~150°C에서 기건재를 탄화시켜 채취한 죽초액의 용해타르함량이 낮고, 유기산 함량은 높게 나타났다.

### 3.1.3. 간이탄화로

드럼통을 이용한 간이탄화로는 400~500°C의 저온에서 탄화가 가능하며 죽초액을 공냉에 의하여 채취하였다. 간이탄화로의 경우, 기건재에서 채취한 죽초액의 비중이 모두 생재보다 높게 나타났다. 흥미로운 사실은 기건재의 경우 연통온도 80°C 이하에서 채취한 대부분의 죽초액의 비중, 용해타르 및 3성분 합계가 이보다 높은 온도에서 채취한 것보다 높다는 사실이다. 그러나 생재의 경우 모든 물성이 온도에 상관없이 일정하게 나타났다.

## 3.2. 죽초액을 구성하는 성분

죽초액 성분 중 대부분은 MS library data를 참고하여 동정하였으며 페놀성 화합물의 경우 이성질체가 다량 존재하므로 초산을 기준으로 한 상대 유지시간

Table 3. Physicochemical properties of bamboo vinegars obtained from simple kiln(400~ 500°C)

Species	Sample	SG	pH	O.A (%)	Tar (%)	Ash (%)	Organic components(%)			Total (%)	
							C=O	Ph	Ne+Ba		
<i>P. pubescens</i>	<80°C	Air dried	1.027	3.45	95	0.83	0.05	1.45	0.87	0.11	2.43
		Green	1.010	3.09	21	0.39	0.03	0.44	0.42	0.03	0.89
	80~150°C	Air dried	1.025	2.76	9.1	0.64	0.06	0.97	0.61	0.12	1.70
		Green	1.010	3.14	2.1	0.45	0.02	0.38	0.43	0.02	0.83
<i>P. nigra</i> var. <i>benosis</i>	<80°C	Air dried	1.022	2.94	6.9	0.74	0.08	0.86	0.61	0.02	1.49
		Green	1.008	2.74	2.9	0.10	0.02	0.41	0.45	0.11	0.97
	80~150°C	Air dried	1.018	3.16	5.0	1.07	0.22	0.54	0.61	0.06	1.21
		Green	1.010	2.68	3.1	0.17	0.01	0.61	0.49	0.07	1.17
<i>P. bambusoides</i>	<80°C	Air dried	1.014	2.84	4.0	0.42	0.03	0.32	0.57	0.20	1.09
		Green	1.011	2.69	3.0	0.30	0.03	0.82	0.49	0.02	1.33
	80~150°C	Air dried	1.018	2.72	6.8	0.23	0.01	0.75	0.72	0.16	1.63
		Green	1.008	2.98	3.6	0.07	0.00	0.41	0.42	0.07	0.90

Table 4. Components of *P. nigra* var. *henosis* (air dried) vinegars obtained from three types of kilns

RT (min)	Components	Special		Improved		Simple	
		1 stage	2 stage	80~150℃	> 150℃	< 80℃	80~150℃
25	Acetone	-	0.43	0.68	-	-	-
29	Methyl acetate, Methanol	2.27	5.90	6.10	-	1.60	1.65
84	Cyclopentanone	-	-	0.12	-	0.25	-
11.5	1-Hydroxy-2-propanone	6.63	7.75	5.71	-	4.94	4.89
13.3	2-Methyl furan	0.79	1.31	1.06	-	0.56	0.58
13.8	2-Methyl-2-cyclopenten-1-one	-	-	0.29	-	-	-
14.2	1-Hydroxy-2-butanone	1.70	1.92	1.83	-	1.58	1.57
14.7	Unknown	-	-	0.14	-	0.32	0.21
16.6	Acetic acid	45.43	53.93	46.87	19.55	52.07	55.78
17.7	Furfural	1.25	2.23	2.92	-	0.97	0.72
18.0	1-Acetyl oxypropane-3-one	0.23	0.36	0.49	-	0.26	0.22
18.2	Unknown	0.45	0.39	0.37	-	0.47	0.26
18.5	Unknown	0.73	1.24	0.81	-	0.76	0.53
19.5	Formic acid	0.39	-	0.85	-	1.28	0.87
20.3	2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0.30	-	0.34	-	0.49	0.36
20.7	Propionic acid	2.91	3.85	3.41	1.78	3.18	3.14
22.3	Unknown	-	-	0.30	-	-	-
23.1	Unknown	-	-	0.10	-	0.15	-
24.4	Dihydro-2(3H)-furanone	2.65	2.33	2.37	5.04	4.58	4.75
25.9	Furfuryl alcohol	1.93	1.28	1.60	3.11	1.50	3.02
29.5	2(5H)-Furanone	0.99	0.64	0.62	-	0.93	0.94
30.2	Dihydro-methyl-furanone	1.57	1.18	1.12	-	0.61	0.62
30.9	Unknown	0.39	-	0.14	-	0.41	0.58
31.4	Unknown	0.29	-	0.14	-	0.16	0.22
32.4	2-Hydroxyl-1-methyl-1-cyclopentene-3-one	2.86	1.55	1.63	3.75	2.63	2.69
33.4	Guaiacol	1.14	0.98	1.63	3.04	1.29	1.10
34.8	2,6-Dimethyl phenol	0.56	-	0.42	-	0.53	0.57
36.9	2-Methoxy- <i>p</i> -Cresol	0.26	-	0.41	-	0.31	0.26
37.5	Maltol	0.33	-	0.25	-	0.36	0.24
38.6	Phenol, <i>o</i> -Cresol	6.18	6.16	3.88	35.50	5.65	4.98
39.4	4-Ethyl guaiacol	-	-	0.28	-	0.19	-
41.3	Ethyl phenols, Dimethyl phenols	1.00	0.85	0.78	4.96	0.94	0.81
41.6	<i>p</i> -Cresol	4.65	-	1.70	3.07	2.33	1.65
41.7	<i>m</i> -Cresol	-	1.78	-	1.20	-	-
44.5	4-Ethyl phenol	2.75	1.22	2.64	3.65	2.47	1.58
47.5	Syringol	3.40	1.71	2.62	11.60	2.44	2.91
49.5		0.46	-	0.26	-	0.13	-
50.3	4-Methyl syringol	0.46	-	0.51	2.36	0.36	0.47
51.6		0.94	0.36	0.50	1.39	0.29	0.29
51.9	4-Ethyl syringol	-	-	0.23	-	0.15	0.21
52.6		0.93	0.33	0.40	-	0.25	0.31
54.2		0.96	0.35	0.50	-	0.54	0.26
55.1		1.01	-	0.83	-	-	-
59.2		0.24	-	0.25	-	-	-

Note: Percentages based on area of peak on GC chromatogram. ---: components presumed with high-boiling phenolic compounds.

(RT)이나 시판품과의 비교 분석을 통해 확인하였다. 또한 수증 및 탄화로 별, 건조상태에 따른 성분 차이가 적게 나타났으나 개량탄화로를 이용하여 제조한 솜대 기건재의 경우 연통온도 150℃ 이상에서 채취한 죽초액의 유기 성분함량이 전체적으로 연통온도 80~150℃에서 회수한 초액보다 매우 적어 앞으로 죽초액의 제조에 있어 유용한 자료가 될 것으로 사료되며 이들의 GC결과에 대해 Table 4에 나타내었다. 기계식 전용탄화로의 경우 1, 2단에서 대부분의 초액 성분이 얻어지므로 이 부분에 대해서만 나타내었으며 이들 GC결과는 피크 면적의 상대 %로 표시하였다.

초산은 죽초액의 약 50%를 차지하는 주성분이었으며, RT 33분 이후에 페놀류가 다량 검출되었다. 또한 저비점의 중성 및 알코올 성분도 존재하였다. 이들 죽초액의 구성 성분 중에는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 열분해 과정에서 자체 탈수 반응에 의해 발생할 수 있는 환상 구조의 카르보닐류로써 cyclopentanone, 2(5H)-furanone, furfural, dihydro-2(3H)-furanone, 2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one, 2-methyl-2-cyclopenten-1-one 등이 확인 동정되었으며, 또한 탄수화물로부터 유래하는 acetic acid, formic acid, propionic acid의 산류 및 리그닌 열분해물인 guaiacol과 phenol, cresol류, methyl phenol류, ethyl phenol류, trimethyl phenol류, syringol류 등이 검출되었다. 그 이외에 저비점의 methyl acetate, methanol 등과 기타 케톤류 및 알데히드류가 확인되었다.

Faix 등(1990, 1991)은 다당류와 MWL을 450℃에서 열분해하여 다당류로부터 104개의 화합물을, 리그닌에서 유래하는 82개의 화합물을 동정하였으며 이들 중 다당류에서 유래하는 화합물의 대부분은 분자량이 76 미만인 케톤류, 알데히드류, 산류, 알코올류 등이며 리그닌에서는 phenol, cresol류, guaiacol류, syringol류, ethyl phenol류, methyl phenol류 등의 다양한 방향족 화합물들이 열분해 산물로서 검출되었다고 보고하였다.

Yatagai 등(1986, 1988)은 *Pinus denssiflora*, *Quercus acutissima*, *Larix leptolepis*, *Chamaecyparis*, *Eucalyptus grandis*의 목초액 구성성분을 구명하여 이들 중에는 acetic acid, propionic acid,

crotonic acid 등의 산류와 guaiacol, cresol류, syringols류 ethyl phenol류, vanillin류 등의 페놀류, acetone, furfural, 3-methyl-2-cyclopentenone 등의 카르보닐류 및 기타 저비점 화합물들이 있다고 보고하였다.

본 연구에서 제조한 죽초액의 구성 성분의 대부분은 Faix 등(1990, 1991)과 Yatagai 등(1986, 1988)의 연구에서 동정된 화합물들과 일치하였으며, 일부 다른 성분의 경우 대나무와 목재간의 구성 성분의 차이 및 탄화로의 제탄 조건에 따른 것으로 사료되었다.

## 4. 결 론

3종류의 국내산 대나무(맹종죽, 왕대, 솜대)의 생체 및 기건재를 탄화온도 조건이 다른 3종류의 탄화로에서 탄화시켜 얻은 죽초액 대하여 그 물성과 구성성분을 확인하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 기계식 전용탄화로의 경우, 대부분 1단 회수 시 비중, 유기산 및 용해 타르 함량이 높았으나 2단 이상에서 감소하여 3단 이후에 일정해지는 경향을 나타내었으며 전체적으로는 기건재가 생체에 비해 이들 물성이 높게 나타났다. pH의 경우 맹종죽 기건재를 제외하고 생체가 기건재보다 높게 나타났다. 3성분함계는 비중, 유기산, 용해타르 함량과 유사한 경향을 나타내었다.

2) 개량탄화로의 경우, 수증에 따라 전체 물성이 다양하게 나타났다.

3) 간이탄화로에서 탄화시켜 연통온도 80℃ 이하에서 얻어진 기건 죽초액의 경우 그 이상의 온도에서 얻어진 죽초액보다 비중, 용해타르 함량 및 3성분 함계가 높게 나타났다.

4) 간이, 개량 및 기계식 전용탄화로에서 얻어진 죽초액의 비중은 온도, 수분함유상태에 상관없이 유기산과 용해타르함량의 합계와 0.90정도의 높은 상관관계를 나타내어 앞으로 죽초액 품질결정에 중요한 지표로 사용될 가능성이 시사되었다.

5) 탄화온도는 각각 다르지만, 3종류의 탄화로 모두에서 양질의 죽초액의 채취가 가능할 것으로 사료되었다.



6) 죽초액의 구성 유기 성분에서 초산이 약 50% 정도로 주성분이었다. 그리고 초본류에 속하는 대나무 리그닌의 열분해에 의하여 생성되는 guaiacyl 및 syringyl 골격의 페놀류가 다량 검출되었다.

## 참 고 문 헌

1. 권수덕, 박상범, 차순형. 1998. 대나무숯 탄화로개발 및 제탄스케줄구명. 한국목재 공학회 춘계 발표논문집 pp. 260~265.
2. 박상범, 권수덕. 1998. 대나무 신용도 개발(Ⅱ): 대나무숯 제조용 탄화로 개발 및 제탄스케줄 구명. 산림과학논문집 59: 17~24.
3. 이계시마 요우젠, 박상범 역. 1999. 대나무숯·죽초액의 제조법과 이용법. 한림 저널사(1쇄). pp. 133~135.
4. 목초액 규격. 임업연구원고시 제 2001-42호.
5. Faix, O., D. Meier, and I. Formann. 1990. Thermal degradation products of wood: Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. Holz als Roh- und Werkstoff 48: 281~285.
6. Faix, O., D. Meier, and I. Formann. 1990. Thermal degradation products of wood: A collection of electron-impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products. Holz als Roh- und Werkstoff 48: 351~354.
7. Faix, O., I. Formann, J. Bremer and D. Meier. 1991. Thermal degradation products of wood: A collection of electron-impact (EI) mass spectra of polysaccharide derived products. Holz als Roh- und Werkstoff 49: 299~304.
8. Faix, O., I. Formann, J. Bremer and D. Meier. 1991. Thermal degradation products of wood: Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products. Holz als Roh- und Werkstoff 49: 213~219.
9. Hisasi, Y. 1993. Promoting effect of wood vinegar compounds on the mycelial growth of two Basidiomycete. Trans. Myco. Soc. Japan. pp. 141~151.
10. Yasuhara, Akio. 1987. Volatile Compounds in Pyrolytic Liquids from Karamatu and Chishima-sasa. Agric. Bio. Chem. 51(11): 3049~3060.
11. Yatagai, M., G. Unrinin and T. Ohira. 1986. By-Products of wood carbonization: Tars from mangrove, sugi ogalite, wheat straw, and Chishima-sasa. Mokuzai Gakkaishi 32(6): 467~471.
12. Yatagai, M., G. Unrinin and T. Ohira. 1988. By-products of wood carbonization IV: Components of wood vinegars. Mokuzai Gakkaishi 34(2): 184~188.
13. Yatagai, M., T. Takahashi and M. N. Sakita. 1986. By products of wood carbonization II: Wood tars from the trees of Brazil. Mokuzai Gakkaishi 32(8): 626~631.